

## PRODUCTION OF SILICON TETRACHLORIDE

Patent Number: JP62017012  
Publication date: 1987-01-26  
Inventor(s): OKUYA TAKESHI; others: 02  
Applicant(s): AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
Requested Patent:  JP62017012  
Application Number: JP19850154861 19850712  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B33/107  
EC Classification:  
Equivalents: JP1654013C, JP3057047B

---

### Abstract

---

PURPOSE: To produce easily high-purity SiCl<sub>4</sub> by allowing the ashes obtained by burning biomass silicate to react with a Cl<sub>2</sub>-contg. carbon compd.

CONSTITUTION: The following mixture is allowed to react with each other at 400-1,100 deg.C in the inert or reducing atmosphere which consists of both the ashes obtained by burning biomass silicate consisting of vegetable contg. silica content such as rice hull and straw or a carbonization-treated product obtained by subjecting the silicic acid biomass to the carbonization treatment and a Cl<sub>2</sub>-contg. carbon compd. (e.g. CCl<sub>4</sub>) or a mixture of Cl<sub>2</sub> and C-contg. compd. (e.g. CO).

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-017012**

(43)Date of publication of application : **26.01.1987**

---

(51)Int.Cl. C01B 33/107

---

(21)Application number : **60-154861** (71)Applicant : **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**

(22)Date of filing : **12.07.1985** (72)Inventor : **OKUYA TAKESHI  
NAKADA YOSHINORI  
GOTO FUJITARO**

---

## (54) PRODUCTION OF SILICON TETRACHLORIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce easily high-purity SiCl<sub>4</sub> by allowing the ashes obtained by burning biomass silicate to react with a Cl<sub>2</sub>-contg. carbon compd.

**CONSTITUTION:** The following mixture is allowed to react with each other at 400W1,100°C in the inert or reducing atmosphere which consists of both the ashes obtained by burning biomass silicate consisting of vegetable contg. silica content such as rice hull and straw or a carbonization-treated product obtained by subjecting the silicic acid biomass to the carbonization treatment and a Cl<sub>2</sub>-contg. carbon compd. (e.g. CCl<sub>4</sub>) or a mixture of Cl<sub>2</sub> and C-contg. compd. (e.g. CO).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-17012

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 01 B 33/107識別記号  
厅内整理番号  
6526-4G

④公開 昭和62年(1987)1月26日

審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑤発明の名称 四塩化ケイ素の製造方法

②特 願 昭60-154861  
②出 願 昭60(1985)7月12日

⑦発明者 奥 谷 猛 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号 工業技術院北海道工業開発試験所内

⑦発明者 中 田 善 徳 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号 工業技術院北海道工業開発試験所内

⑦発明者 後 藤 藤 太 郎 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号 工業技術院北海道工業開発試験所内

⑦出願人 工業技術院長

④指定代理人 工業技術院北海道工業開発試験所長

## 明細書

## 1. 発明の名称

四塩化ケイ素の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) ケイ酸バイオマスを燃焼処理し、得られた灰分を、400~1100℃で含塩素炭素化合物又は塩素と含炭素化合物の混合物と反応させることを特徴とする四塩化ケイ素の製造方法。
- (2) ケイ酸バイオマスを炭化処理した後、得られた炭化処理生成物を、400~1100℃で含塩素炭素化合物又は塩素と含炭素化合物の混合物と反応させることを特徴とする四塩化ケイ素の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明はもみがら及び/又は稻わらなどのケイ酸バイオマスを原料とする四塩化ケイ素の製造方法に関するものである。

## 〔従来技術〕

四塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)は、沸点が56.8℃の物質であり、精密蒸留技術を適用することにより、超

高純度に精製することができる物質である。

四塩化ケイ素は、トリクロロシラン(HSiCl<sub>3</sub>)、シラン(SiH<sub>4</sub>)、ケイ素金属(Si)、シリカ(SiO<sub>2</sub>)、窒素化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、炭化ケイ素(SiC)等の各種のケイ素誘導体に容易に転換させることができある極めて有用な物質であり、各種の分野において広く利用されている。例えば、これらの誘導体のうち、トリクロロシランはシリコーンゴム、シリコーングリース等の有機ケイ素の素材、Si金属は半導体や太陽電池素材として用いられるアモルファスケイ素原料、及びシリカは光ファイバーサイズ等として利用されている。

電子工業分野に用いられるケイ素製品や、有機ケイ素工業分野で用いられるシリコーンは、高純度のものであることが要求されるが、このような高純度のケイ素製品を得るには、従来、次のような方法が一般的に行われている。即ち、ケイ砂、ケイ石、石英粉末等のケイ素純度の高い鉱物を原料とし、これを還元剤としての炭素材の存在下、2000℃以上に加熱させた電気炉で還元して金属ケ

イ素となした後、この金属ケイ素に塩化水素を反応させてトリクロロシランを製造し、トリクロロシランを精留により高純度のものとなし、そして、この高純度トリクロロシランを原料として各種のケイ素製品を得ている。また、電子材料関係で用いられるようなより高純度のケイ素製品を得る場合には、ケイ素原料として水晶が用いられる。

ところで、前記のような高純度のケイ素原料を将来にわたって安定的に確保することはむつかしく、従って、資源的に安定に供給され、かつ高純度のケイ素製品を与える新しいケイ素資源の探索、確保及びその処理プロセスの開発が必要となるが、現在のところ未だ有効なプロセスは見出されていない。

#### 【目的】

本発明者らは、高純度ケイ素製品の製造分野に見られる前記のような事情に鑑み、新しいケイ素資源の探索及び処理プロセスの開発について鋭意研究を重ねた結果、稻、麦などのもみがらやワラ、笹の葉、トウモロコシの葉、クキなどにはシリカ

通常、400～1100℃程度であり、塩素化剤としては、四塩化炭素やテトラクロロエチレン、ホスゲン等の含塩素炭素化合物、あるいは、塩素と、一酸化炭素、炭化水素、塩化炭素、塩化炭化水素などの含炭素化合物との混合物が用いられ、その組合せ、種類は特に制約されない。従って、反応系中に炭素は固体ではなく、塩素と結合した気体状態あるいはCO、CH<sub>4</sub>のような気体として供給されるために試料中のSiO<sub>2</sub>との接触は固体炭素の場合よりは良好である。さらに、発明者らの研究では、従来のSiO<sub>2</sub>と炭素との混合物からなる固体と純塩素ガスを接触させて、塩素化反応を行わせる場合、塩素が直接SiO<sub>2</sub>と反応するのではなく、塩素と炭素が反応し、塩化炭素を生成し、これがSiO<sub>2</sub>と反応することが判明した。

これらの事実より、SiO<sub>2</sub>の塩素化反応では、従来法であるSiO<sub>2</sub>と固体の炭素の混合物を純塩素ガスで反応させる方法より、炭化塩素など炭素分が塩素と結合した気体状態の含塩素炭素化合物又は塩素と、一酸化炭素、炭化水素などの含炭素

分が多量に含まれており、ケイ素資源として極めて有効であることを見出すと共に、その処理プロセスの開発について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

#### 【構成】

即ち、本発明によれば、ケイ酸バイオマスを原料とし、これを燃焼処理ないし、炭化処理し、得られた処理生成物を含塩素炭素化合物又は塩素と含炭素化合物の混合物で反応処理することを特徴とする四塩化ケイ素の製造方法が提供される。

本発明でいうケイ酸バイオマスとは、シリカ分を含む植物(ケイ酸植物)又はその葉、茎等の部分を意味し、稻、麦などのもみがらやワラ、笹の葉、トウモロコシの葉や茎等が包含される。

従来のように、鉱物中のSiO<sub>2</sub>を塩素化する場合、コークス、木炭などの炭素質物質を、SiO<sub>2</sub>粉末と混合し、純塩素ガスで塩素化処理に供するが、この場合、炭素質物質の表面積、細孔分布などの物理特性が、塩素化反応性に大きな影響を与える。本発明で用いるられる塩素化処理温度は、

化合物とのガス混合物を直接SiO<sub>2</sub>と反応させる方が効率的であることが見出された。

塩素化に供するケイ酸バイオマスの処理方法としては、燃焼処理及び炭化処理の二つの方法が採用できる。ケイ酸バイオマスを燃焼処理する場合、炭素は全くSiO<sub>2</sub>中に含まれていないが、本発明では、含塩素炭素化合物、又は塩素と含炭素化合物との混合物を塩素化剤として用いるために、SiO<sub>2</sub>の四塩化ケイ素への転化率は、従来法のSiO<sub>2</sub>と炭素混合物に、純塩素ガスを作用させる場合の転化率よりも高い値を示した。

ケイ酸バイオマスに対して炭化処理を施す場合、ケイ酸バイオマスの完全燃焼を回避して熱処理を行えばよく、その際の熱処理温度は、通常200～1100℃である。また、この場合、熱処理雰囲気としては種々のものが用いられるが、一般には不活性雰囲気又は還元性雰囲気が採用され、例えば、窒素、アルゴン、水素、一酸化炭素、スチーム、燃焼廃ガス等が単独又は混合物の形で用いられ、また、低温度の熱処理では空気等を用いることが

できる。このような炭化処理によって、ケイ酸バイオマス中の有機物は炭化され、ケイ素分と炭素分を含む炭化処理生成物が得られる。この場合、炭化条件を調節することにより、シリカ分と炭素分との混合比を調節することができる。炭化処理生成物中に含まれるケイ素分と炭素は、同一の生体系中の物質に由来するため、そのケイ素分と炭素の混合性は分子次元で混ざり合っているものと推定でき、しかも、各々超微粒子である。従って、前記炭化処理生成物は表面積、細孔分布などの物理特性等において、塩素化反応性に非常に富む物質であるものと考えられる。これらの点より、本発明の場合、塩素化温度、反応時間を、従来の  $\text{SiO}_2$  と固体炭素の混合物を用いる塩素化の場合よりも、著しく低く、かつ短くすることが可能である。

本発明においては、四塩化ケイ素は、ガス状の生成物として得られるが、この四塩化ケイ素は、精留により容易に高純度のものとすることができます。例えば、もみがらを800°Cで流動燃焼した場

できる。

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例

もみがらを、窒素気流中において、900°Cで1時間炭化処理を施して、炭化処理生成物を得た。このものは、 $\text{SiO}_2$ 換算で37.5重量%のケイ素を含有した。次に、この炭化処理生成物を、四塩化炭素気流中で、600~900°Cで5~180分間塩素化処理を行った。この塩素化処理におけるケイ素分の  $\text{SiCl}_4$ への転化率を、反応温度との関連で表-1に示す。また、比較のために、もみがら炭化処理物の塩素化実験で、塩素化剤として純塩素ガスを用いた結果を表-2に示した。

さらに、比較のために、市販の  $\text{SiO}_2$  と炭素との重量比1:1の混合物及び  $\text{SiC}$  の塩素化を純塩素ガスを用いて行い、その結果をそれぞれ表-3及び表-4に示す。表-1~表-4に示した反応結果からわかるように、本発明により、もみがらを原

合、得られる灰分の組成(%)は、一般的に、 $\text{SiO}_2$  : 96.65、C : 0.96、 $\text{P}_{2}\text{O}_5$  : 0.12、 $\text{K}_2\text{O}$  及び  $\text{Na}_2\text{O}$  : 0.80、 $\text{CaO}$  : 0.46、 $\text{MnO}$  : 0.10、 $\text{MgO}$  : 0.08、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0.15、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0.59である。従って、もみがらや稻わらを塩素化処理した場合、ケイ素分の他、リン、鉄、及びアルミニウムが揮発性塩化物となり、その他のものは反応残渣中に残留する。そして、得られた揮発性塩化物は各々沸点が異なるため、精密蒸留により、容易に高純度の四塩化ケイ素を分離回収することができる。

#### 〔効 果〕

本発明で原料として用いている稻、麦のもみがら及びわらなどのケイ酸バイオマスは、シリカ鉱物資源であるケイ石、ケイ砂等とは異なり、毎年、稻作、麦作などにより得ることができ、しかも農業廃棄物でもあるため、その原料供給には特に問題はなく、その上、本発明により得られる四塩化ケイ素は、精密蒸留により容易に高純度のものとすることができますので、本発明の方法は、将来にわたって有効なケイ素製品製造技術ということが

料として用い、その中に含まれているケイ素分を  $\text{SiCl}_4$ へ転化する方が、他の原料を用いる場合よりも、大きな転化率を得ることができ、さらに、塩素化剤として純塩素ガスを用いるよりも四塩化炭素を用いる方が大きな転化率を得ることができる。また、本発明によりもみがら中のシリカ分を塩素化する場合には、反応がはやく、800°C及び900°Cでは、5分間程度すでに180分の転化率と同程度の転化率を得ることができる。これに対し、900°C、10分間の条件では、 $\text{SiO}_2$ /炭素混合物は1重量%及び  $\text{SiC}$  は10重量%の転化率を示したにすぎなかった。

表-1

実験 No	反応 温度 (°C)	もみがらケイ素分転化率(重量%)					
		反応時間(分)					
		5	10	30	60	120	180
1	600	40.6	40.8	45.2	47.0	56.0	58.0
2	700	58.3	61.2	63.9	68.5	67.8	69.2
3	800	72.6	75.0	80.7	80.1	78.9	79.6
4	900	88.0	87.8	87.6	89.0	80.3	90.5

表 - 2

実 験 N o	反応 温度 (°C)	もみがらケイ素分転化率 (重量 %)					
		反 応 時 間 (分)					
		5	10	30	60	120	180
1	600	30.4	31.1	35.4	36.5	44.0	45.2
2	700	47.6	50.9	55.9	57.3	61.5	58.3
3	800	65.5	68.9	74.4	73.4	72.1	71.0
4	900	82.5	82.0	83.4	73.2	82.5	85.4

表 - 3

実験 N o	反応温度 (°C)	SiO <sub>2</sub> 転化率 (重量 %)	
		反応時間 : 180 分	
1	600	5.8	
2	700	- 4.9 -	
3	800	4.9	
4	900	4.8	

表 - 4

実験 N o	反応温度 (°C)	SiC転化率 (重量 %)	
		反応時間 : 180 分	
1	700	0	
2	800	12.1	
3	900	68.2	

特許出願人 工業技術院長 等々 力 達  
 指定代理人 工業技術院北海道工業開発試験所長

後藤藤太郎

BEST AVAILABLE COPY